

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 974 404 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
26.01.2000 Patentblatt 2000/04

(51) Int. Cl.⁷: **B05D 5/08, A47J 36/02**

(21) Anmeldenummer: 99112166.6

(22) Anmeldetag: 24.06.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 24.07.1998 DE 19833375

(71) Anmelder:
**Weilburger Lackfabrik J. Grebe GmbH
D-35781 Weilburg (DE)**

(72) Erfinder: **Herber, Jürgen, Dr.
35394 Glessen (DE)**

(74) Vertreter:
**Weber, Dieter, Dr. et al
Weber, Dieter, Dr.,
Seiffert, Klaus, Dipl.-Phys.,
Lieke, Winfried, Dr.
Postfach 61 45
65051 Wiesbaden (DE)**

(54) **Gegenstand mit einer Pigment, Fluorpolymer und Bindeharz enthaltenden Beschichtung,
Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung**

(57) Ein wenigstens zum Teil aus Metall, Keramik, Email oder Glas bestehender Gegenstand mit einer wenigstens einlagigen, wenigstens einen Teil des Gegenstandes bedeckenden Beschichtung, die anorganisches und/oder organisches Pigment, Fluorpolymer und als Bindeharz wenigstens eines vom Typ der Polyamidimide, Polyimide, Polyetherimide, Polyethersulfone, Polyphenylensulfide, Polyetherketone, Silikonharze oder eine Mischung wenigstens zweier derselben enthält, wobei das Gewichtsverhältnis des gesamten Bindeharzes zu dem gesamten Fluorpolymeren in der direkt mit der Oberfläche des Gegenstandes in Kontakt stehenden Schicht 1,5 : 1 bis 1 : 3 beträgt, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtbeschichtung, bezogen auf das gesamte enthaltene Fluorpolymer, 0,05 bis 25 Gew. % anorganisches und/oder von den Bindeharzen und den Fluorpolymeren verschiedenes organisches Pigment enthält, wobei wenigstens 10 Gew.% des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Primärteilchengrößen aufweisen, die im Bereich von 2,5 bis 50 % des Durchmessers der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil liegen und wenigstens 10 Gew.% des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Primärteilchengrößen aufweisen, deren Durchmesser dem ein- bis fünffachen Durchmesser der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil entsprechen. Solche Gegenstände werden als Koch-, Back- oder Bratgeräte verwendet.

EP 0 974 404 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft wenigstens zum Teil aus Metall, Keramik, Email oder Glas bestehende Gegenstände mit einer wenigstens einlagigen, wenigstens einen Teil des Gegenstandes bedeckenden Beschichtung, die anorganisches und/oder organisches Pigment, Fluorpolymer und als Bindeharz wenigstens eines vom Typ der Polyamidimide, Polyimide, Polyetherimide, Polyethersulfone, Polyphenylensulfide, Polyetherketone, Siliconharze oder eine Mischung wenigstens zweier derselben enthält, wobei das Gewichtsverhältnis des gesamten Bindeharzes zu dem gesamten Fluorpolymeren in der direkt mit der Oberfläche des Gegenstandes in Kontakt stehenden Schicht 1,5 : 1 bis 1 : 3 beträgt. Solche Gegenstände mit einer reibungsvermindernden, antiadhäsiven und schmutzabweisenden Beschichtung werden in erster Linie als Koch-, Back- und Bratgeräte verwendet.

[0002] Heutige Antihafbeschichtungen für Koch-, Back- und Bratzwecke basieren im Prinzip auf der EP-A-0 022 257, die einen mehrschichtigen Aufbau mit einer Grundschicht beschreibt, die in direktem Kontakt mit der zu beschichtenden aufgerauhten Oberfläche steht und eine Mischung aus einem organischen Bindeharz, einem Fluorpolymeren, Pigmenten, Glimmern und Lackadditiven ist.

[0003] Da bei solchen Antihafbeschichtungen Korrosionserscheinungen beobachtet wurden, richtete sich ein Augenmerk auf eine Verbesserung des Korrosionsschutzes. Hierzu verwendet die EP-A-0 056 280 als Fluorpolymer eine Mischung aus einem nicht aus der Schmelze verarbeitbaren Polytetrafluorethylen mit thermoplastischen Tetrafluorethylencopolymeren, wie Tetrafluorethylen/Perfluoralkylvinylether-Copolymer oder Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen-Copolymer. Diese Fluorpolymermischungen ergeben eine bessere Substrathaftung und damit eine längere Gebrauchsdauer nach korrosionsfördernder Belastung.

[0004] Die EP-A-0 254 269 beschreibt Antihafbeschichtungen, in denen PTFE mit bestimmten Molmassen eingesetzt wird und die ferner keramische Füllstoffe zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften enthalten. Die WO 91/02 773 beschreibt einen Schichtaufbau, bei dem die Grundschicht fluorpolymerfrei ist und nur Bindeharz und gegebenenfalls Pigmente enthält, während die nachfolgenden Schichten fluorpolymerhaltig sind. Ein solcher Schichtenaufbau erfordert hohe Vortrocknungstemperaturen der Grundschicht und ergibt eine unzureichende Zwischenhaftung der Grundschicht zu der nachfolgenden fluorpolymerhaltigen Schicht. Spätere Veröffentlichungen, wie die WO 92/10 309, die EP-A- 0 561 981, die US-A-5 250 356 und die WO 94/05 494 beschreiben Schichtaufbauten mit Fluorpolymer in der Grundschicht, aber mit einem Konzentrationsgradienten des Fluorpolymers unter Steigerung von dessen Gehalt von der Grundschicht zur Deckschicht. Die EP-A-0 607 934 und die EP-A-0 659 853 versuchen, die Substrathaftung durch Auswahl bestimmter Bindeharze zu verbessern.

[0005] Die WO 96/13 556 schlägt zur Verbesserung der Substrathaftung auf metallischen, glasartigen oder keramischen Substraten Grundschichten vor, die silikatische oder oxidische Füllstoffe, wie kolloidale Kieselsäure, enthalten. Das Gewichtsverhältnis von Fluorpolymer zu Bindeharz soll dabei 1 : 2 bis 2 : 1 betragen. Die anorganischen Füllstoffe sollen einen Durchmesser von wenigstens 1 µm haben.

[0006] Die WO 97/01 599 beschreibt eine Antihafbeschichtung, zu deren Herstellung anorganische, mindestens teilfluorierte Vorläufer eines späteren Härtebildners mit Teilchengrößen kleiner als 75 nm zugesetzt werden. Dabei werden fluoridierte organische Lösemittel verwendet. Die Systeme können nicht auf wäßrige Systeme übertragen werden.

[0007] Soweit die beschriebenen Beschichtungen überhaupt anorganische und/oder organische Pigmente enthalten, finden sich in den Veröffentlichungen keine Angaben über Teilchengrößen, jedenfalls keine Abhängigkeiten der Teilchengrößen der Pigmente einerseits und der Fluorpolymerteilchen andererseits.

[0008] Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand darin, Gegenstände mit Antihafbeschichtungen mit erhöhter Korrosionsbeständigkeit und möglichst erhöhter mechanischer Belastbarkeit zu bekommen. Diese Aufgabe wird überraschenderweise bei Gegenständen mit den eingangs genannten Merkmalen durch die nachfolgend aufgeführten erfinderischen Merkmale gelöst.

[0009] Die Gegenstände nach der Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtbeschichtung, bezogen auf das gesamte enthaltene Fluorpolymer, 0,05 bis 25 Gew.% anorganisches und/oder von den Bindeharzen und Fluorpolymeren verschiedenes organisches Pigment enthält, wobei wenigstens 10 Gew.% des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Primärteilchengrößen aufweisen, die im Bereich von 2,5 bis 50 % des Durchmessers der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil liegen, und wenigstens 10 Gew.% des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Primärteilchengrößen aufweisen, deren Durchmesser dem ein- bis fünffachen Durchmesser der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil entsprechen.

[0010] Im Stand der Technik wurde beobachtet, daß insbesondere bei Beschichtungen auf Substraten mit geringer Rauhtiefe (< 1 µm) jeder Oberflächendefekt, insbesondere durch Blasenbildung infolge unzureichenden Korrosionsschutzes, zu einer schnellen Verletzung der Beschichtung führt. Dies wird insbesondere bei mechanischer Belastung etwa bei Koch- und Bratgeräten, die durch den Rührvorgang mechanischer Beanspruchung unterliegen, beobachtet.

[0011] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch das erfinderische Konzept mit gezielter Einstellung der Teilchengrößen und Anwendung bestimmter Bemessungsregeln die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtung

sprunghaft erhöht wird, so daß gegenüber dem Stand der Technik eine vielfach längere Lebensdauer der Antihafbeschichtung erzielt wird, die noch dazu keine aufwendigen und umweltbelastenden Substratvorbehandlungen voraussetzt. Man hätte erwarten können, daß das Zumischen von Pigmenten die Substrathaftung gegenüber ungefüllten Mischungen von Bindeharz und Fluorpolymer verschlechtert, so daß die erhöhte Substrathaftung, mechanische Belastbarkeit und Korrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Antihafbeschichtungen äußerst überraschend ist.

[0012] Die erfindungsgemäß einzusetzenden organischen Bindeharze sind solche, die in direktem Lebensmittelkontakt bis 250 °C beständig sind und als teilchenförmiger Feststoff oder in Lösung in die Ausgangsmischung für die Beschichtung eingebracht werden und eine Schmelze bilden können. Pigmente im Sinne der Erfindung sind teilchenförmige Stoffe, die in der für die Gewinnung der Beschichtung verwendeten Ausgangsmischung nicht löslich sind und durch den Herstellungsprozeß zumindest zum Teil ihre Primärteilchengröße zurückgewinnen, weswegen als Kriterium für die erfindungsgemäße Bemessungsregel die Primärteilchengrößen der Pigmente herangezogen werden, d. h. die Teilchengrößen der Pigmente vor bzw. bei der Zugabe zu der Beschichtungsmischung.

[0013] Die Pigmente können bei der Herstellung der Beschichtungen in einfacher Weise in wäßrigen oder lösemittelhaltigen Dispersionen zu wäßrigen oder lösemittelhaltigen Fluorpolymerdispersionen zugemischt und gleichmäßig vermengt werden. Bei der Weiterverarbeitung werden diese Gemische getrocknet, wobei sich die entstehenden Komposite nicht mehr trennen. Diese Methode setzt im Gegensatz zum Stand der Technik keine gemeinsame Lösung von Fluorpolymer und Pigmentevorläufer voraus und benötigt auch keine teuren perfluorierten Lösemittel. Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Pigmenten mit den angegebenen Größenbereichen können auch bekannte laminare Barrierepigmente zugegeben werden, die die Beschichtung zusätzlich verfestigen. Solche laminaren Füllstoffe, die in ihrer längsten Ausdehnung wenigstens 5 µm haben, beeinflussen die erfindungsgemäßen Beschichtungen nicht negativ. Sie können jedoch ihrerseits die Gleiteigenschaften einer solchen Beschichtung zusätzlich verbessern. Ihr Anteil liegt jedoch vorzugsweise nicht über 8 Gew.% des Gesamtgewichtes des Fluorpolymeren in der betreffenden Schicht.

[0014] Eine mögliche Erklärung für den überraschenden technischen Effekt der Korrosionsschutzsteigerung nach der Erfindung ist die, daß sich die kleinen Pigmentteilchen im Bereich von 2,5 bis 50 % des Durchmessers der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil in die Kugelzwischenräume der dichtesten Kugelpackung der Fluorpolymerteilchen einlagern und diese Kugelzwischenräume wenigstens teilweise besetzen, so daß die Packungsdichte erhöht wird, ohne die antiadhäsiven Eigenschaften der Schicht zu beeinträchtigen, da sich aufgrund der Größe der die Zwischenräume auffüllenden Teilchen diese vorwiegend im Inneren der gebildeten Kugelpackung befinden. Durch erhöhte Packungsdichte läßt sich die Korrosionsschutzverbesserung der Schicht erklären, da die Mikroporosität, insbesondere bei nicht aus der Schmelze verarbeitbaren Fluorpolymeren, gesenkt wird und die Kanäle, durch die aggressive Agentien zum Substrat vordringen können, stark verkleinert werden. Die Auffüllung der Kugelzwischenräume insbesondere mit anorganischen Pigmenten, die im Vergleich mit den Fluorpolymeren eine wesentlich höhere Härte aufweisen, fördert auch die mechanische Belastbarkeit, z. B. Abriebbeständigkeit, ohne die antiadhäsiven Eigenschaften zu vermindern und die Substrathaftung zu beeinträchtigen. So ist erfindungsgemäß die Verwendung anorganischer Pigmente bevorzugt, obwohl für bestimmte Anwendungen auch organische Pigmente eingesetzt werden können, bei denen es sich um teilchenförmige organische Stoffe handelt, die in den verwendeten Mischungen nicht löslich sind und sich von den verwendeten Bindeharzen und Fluorpolymeren unterscheiden. Derzeit nicht erklärbar ist, aus welchem Grund die Korrosionsbeständigkeit und Substrathaftung weiter gesteigert wird, wenn zusätzlich zu den kleinen Pigmentteilchen große Pigmentteilchen eingelagert werden, deren Durchmesser dem ein- bis fünffachen Durchmesser der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil entsprechen, da diese Pigmentteilchen für die Einlagerung in die Kugelzwischenräume zu groß sind.

[0015] Die erfindungsgemäße Beschichtung kann ein- oder mehrlagig sein. Bevorzugt ist die Beschichtung zwei- oder dreilagig, wobei der Anteil an organischem Bindeharz von der Grundschicht zur Deckschicht abnimmt und letztere gegebenenfalls frei von Bindeharz sein kann. Das oben angegebene Gewichtsverhältnis von Bindeharz zu Fluorpolymer bezieht sich somit immer nur auf die direkt mit der Oberfläche des Gegenstandes in Kontakt stehende Schicht, und diese ist bei mehrlagigen Beschichtungen die Grundschicht, bei einlagigen Beschichtungen die Gesamtschicht.

[0016] In den erfindungsgemäßen Beschichtungen können ein oder mehrere Fluorpolymere verwendet werden, die eine einzige Teilchengrößenverteilung etwa in der Form einer Gauß'schen Kurve haben und die als monomodal bezeichnet werden. Der Durchmesser der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil entspricht dann dem Durchmesser der Fluorpolymerteilchen beim Maximum der Gauß'schen Kurve, da Fluorpolymerteilchen mit diesem Durchmesser den höchsten Gewichtsanteil in der Mischung haben.

[0017] Bevorzugt verwendet man jedoch in den erfindungsgemäßen Beschichtungen bimodale oder multimodale Fluorpolymere mit wenigstens zwei unterschiedlichen Teilchengrößenverteilungen, von denen beispielsweise die eine ein Maximum von 240 nm und die andere ein Maximum von 100 nm hat. In diesem Fall entsprechen die größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil dem Maximum der oberen Teilchengrößenverteilung, d. h. 240 nm. Bei diesem Zahlenbeispiel sollen also erfindungsgemäß wenigstens 10 Gew. % des enthaltenen Pigmentes Primärteilchengrößen im Bereich von 240 bis 1200 nm haben.

[0018] Es ist bevorzugt, als Fluorpolymere eine Mischung zu verwenden, die aus einem nicht aus der Schmelze ver-

arbeitbaren Polytetrafluorethylentyp und einem thermoplastischen Tetrafluorethylencopolymeren besteht. Zweckmäßig liegt der Gewichtsanteil des thermoplastischen Fluorpolymers bei maximal 20, vorzugsweise maximal 15 Gew.% des nicht aus der Schmelze verarbeitbaren Fluorpolymers. Der mittlere Primärteilchendurchmesser des thermoplastischen Copolymeren liegt vorzugsweise bei höchstens 50 %, vorzugsweise höchstens 42 % des mittleren Primärteilchendurchmessers des nichtschmelzbaren Fluorpolymeren. Das nichtschmelzbare Fluorpolymer ist zweckmäßig Tetrafluoroethylenhomopolymer, ein mit Hexafluorpropylen oder Perfluoralkylether modifiziertes Polytetrafluorethylen und kann aus qualitativ oder quantitativ inhomogenen Partikeln bestehen. Das thermoplastische Fluorpolymer ist zweckmäßig ein Copolymer aus Perfluoralkylvinylether und Tetrafluorethylen und/oder aus Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen.

[0019] Wenn die erfindungsgemäße Beschichtung zweilagig ist, enthält die zweite oder Deckschicht zweckmäßig 0 bis 30 Gew.% Bindeharz, bezogen auf die Gesamtmenge an Fluorpolymer. Im Falle zwei- oder mehrlagiger Beschichtungen enthält die Deckschicht oder oberste Schicht bevorzugt kein Bindeharz.

[0020] Bei den erfindungsgemäßen Beschichtungen kann ein Teil der Kugelzwischenräume der dichtesten Kugelpackung, die von den größten eingesetzten Fluorpolymerteilchen gebildet wird, mit kleinen Fluorpolymerteilchen aufgefüllt werden. Der wesentliche Teil der Kugelzwischenräume oder diese insgesamt werden jedoch erfindungsgemäß von den Pigmenten kleiner Teilchengröße gefüllt.

[0021] Die eingesetzten Fluorpolymere können einen inhomogenen Aufbau des Polymerpartikels besitzen, indem sie aus einem Kern, gegebenenfalls einer chemisch anders aufgebauten inneren Hülle und mindestens einer wiederum anders aufgebauten äußeren Hülle bestehen. Solche inhomogenen Fluorpolymerteilchen werden in einer stufenweisen Polymerisation gewonnen. Verwendbar sind auch quantitativ inhomogene Teilchen, bei denen beispielsweise der Gehalt an Modifizier sich in inneren Regionen des Teilchens von dem in äußeren Regionen unterscheidet. Bevorzugt eingesetzt werden diese Fluorpolymerteilchen in wäßriger Dispersion.

[0022] Das Gewichtsverhältnis des gesamten Bindeharzes zu den gesamten Fluorpolymeren in der direkt mit der Oberfläche des Gegenstandes in Kontakt stehenden Schicht liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 2.

[0023] Als anorganische Pigmente nach der Erfindung kommen sehr unterschiedliche Stoffe in Betracht, die aber nicht zwangsläufig gleichwirkend sein müssen. Bevorzugte anorganische Pigmente nach der Erfindung sind Siliciumdioxid, Ruß, Titandioxid, Kobalt-Aluminium-Mischoxide vom Spinelltyp, Kobaltphosphat, ZnFe_2O_4 , $(\text{Fe}_2, \text{Mn})_2\text{O}_3$ -Mischoxid, $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO , Aluminiumsilicat, calciniertes oder wasserhaltiges Aluminiumoxid, Talkum oder BaSO_4 sowie keramische Füllkörper entsprechender Größe. Die organischen Pigmente sind beispielsweise Farbpigmente, die sich in dem gewählten System nicht lösen.

[0024] Die kleineren Pigmentteilchen haben zweckmäßig einen Durchmesser im Bereich von 5 bis 42 % des Durchmessers der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil, wobei besonders bevorzugt wenigstens 5 Gew.% der Primärteilchengrößen jeweils im Bereich von 39 bis 42 bzw. 20 bis 24 bzw. 9 bis 13 bzw. 5 bis 8 % des Durchmessers der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil liegen.

[0025] Wie bereits eingangs erwähnt, werden die erfindungsgemäßen Gegenstände vorzugsweise als Koch-, Back- und Bratgeräte eingesetzt und sind hierfür gewöhnlich Pfannen, Töpfe, Kasserollen oder dergleichen.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung wenigstens zum Teil aus Metall, Keramik, Email oder Glas bestehender Gegenstände mit einer wenigstens einlagigen, wenigstens einen Teil des Gegenstandes bedeckenden Beschichtung, die anorganisches und/oder organisches Pigment, Fluorpolymer und als Bindeharz wenigstens ein Polyamidimid, Polyimid, Polyetherimid, Polyethersulfon, Polyphenylensulfid, Polyetheretherketon, Siliconharz oder eine Mischung wenigstens zweier derselben enthält, wobei das Gewichtsverhältnis des gesamten Bindeharzes zu dem gesamten Fluorpolymeren in der direkt mit der Oberfläche des Gegenstandes in Kontakt stehenden Schicht 1,5 : 1 bis 1 : 3 beträgt, ist dadurch gekennzeichnet, daß man in an sich bekannter Weise den Gegenstand wenigstens teilweise mit einer solchen Beschichtung versieht, in der, bezogen auf das gesamte enthaltene Fluorpolymer, 0,05 bis 25 Gew.% anorganisches und/oder von den Bindeharzen und den Fluorpolymeren verschiedenes organisches Pigment enthalten ist, wobei wenigstens 10 Gew. % des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Primärteilchengrößen aufweisen, die im Bereich von 2,5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 42 % des Durchmessers der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil liegen, und wenigstens 10 Gew.% des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Polymerteilchengrößen aufweisen, die im Durchmesser dem ein- bis fünffachen Durchmesser der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil entsprechen. Das verwendete Pigment aus beiden Größenbereichen besteht vorzugsweise jeweils wenigstens aus 20 Gew.%, besonders bevorzugt jeweils wenigstens 30 Gew.%, des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigmentes.

[0027] Mindestens zweilagige Beschichtungsaufbauten, die neben einer Grundschicht oder Primerschicht, die direkt auf dem Substrat aufgetragen wird, und einer Deckschicht, die den Beschichtungsabschluß bildet, sind bevorzugt. Sie können sowohl nach einer kurzen Ablüßphase des Primers zur Entfernung des enthaltenen Wassers, wie während 2 min bei 100 °C Umlufttemperatur, als auch naß in naß aufgetragen werden. Letzteres bedeutet, daß keine Trocknung der Primerschicht vor dem Auftragen der Deckschicht erfolgt, sondern daß die Deckschicht direkt auf die nasse Grundschicht aufgetragen wird. Diese Gesamtbeschichtung wird dann forciert getrocknet und mindestens 5 bis 15 min bei 120 bis 420 °C Objekttemperatur eingebrannt.

[0028] Ein erfindungsgemäßer einschichtiger Beschichtungsaufbau umfaßt Schichtstärken von 3 bis 18 µm in getrocknetem Zustand. Die Grundsicht eines mindestens zweilagigen Beschichtungsaufbaues ist zweckmäßig 6 bis 12 µm, die Deckschicht bei einem zweilagigen Aufbau 12 bis 20 µm dick, jeweils in getrocknetem Zustand. Bei dreilagigen Aufbauten sind die Grund- oder Primerschicht ebenfalls bevorzugt 6 bis 12 µm dick, die Mittelschicht bevorzugt 10 bis 15 µm dick und die Deckschicht bevorzugt 10 bis 15 µm dick, alles in getrocknetem Zustand. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können durch Spritzen, Gießen oder Rollen aufgetragen werden. Im Fall einer Applikation durch Gießen oder Rollen liegen die bevorzugten Schichtstärken für einen dreischichtigen Aufbau bei 4 bis 8 µm Primerschicht, 6 bis 12 µm Mittelschicht und 6 bis 12 µm Deckschicht, jeweils in getrocknetem Zustand. Die Trocknung der Gesamtschichtung erfolgt am Ende der Aufbringung aller Schichten zweckmäßig bei mindestens 380 °C.

[0029] Bevorzugt ist es außerdem, Gegenstände zu beschichten, deren zu beschichtende Oberfläche vor der Beschichtung eine mittlere Oberflächenrauigkeit kleiner als 5 µm aufweist und frei von haftungsvermindernden Verunreinigungen ist.

[0030] Zweckmäßig enthält die verarbeitungsfertige Naßbeschichtung in Gewichtsprozenten 4,0 bis 18,0 Gew.% Bindeharz, 0,2 bis 4,0 Gew.% Entschäumer, 0,5 bis 7,0 Gew.% Verlaufsmittel, 0,6 bis 2,0 Gew.% Ruß, 0,4 bis 2,5 Gew.% SiO₂, 0 bis 5,2 Gew.% viskositätsmodifizierende, homogenisierende Mittel, 2,7 bis 17,5 Gew.% Fluorpolymer, 1,8 bis 8,0 Gew.% Pigment und Rest Wasser. Eine andere bevorzugte verarbeitungsfertige Naßbeschichtung enthält in Gewichtsprozenten 0 bis 10 Gew.% Bindeharz, 0,2 bis 4,0 Gew.% Entschäumer, 0,5 bis 7,0 Gew.% Verlaufsmittel, 0,1 bis 1,2 Gew.% Ruß, 0 bis 0,8 Gew.% SiO₂, 0,2 bis 5,5 Gew.% viskositätsmodifizierende/homogenisierende Mittel, 0,05 bis 4,8 Gew.% Pigment, 0,1 bis 1,4 Gew.% Glimmer, 0 bis 5,5 Gew.% acrylatisches Sinterhilfsmittel, 25,0 bis 45,0 Gew.% Fluorpolymer und Rest Wasser.

[0031] Noch eine weitere bevorzugte verarbeitungsfertige Naßbeschichtung enthält in Gewichtsprozenten 0,2 bis 4,0 Gew.% Entschäumer, 0,4 bis 7,2 Gew.% Verlaufsmittel, 0,1 bis 1,0 Gew.% Ruß, 0 bis 0,9 Gew.% SiO₂, 0,2 bis 5,5 Gew.% viskositätsmodifizierende homogenisierende Mittel, 0 bis 5,5 Gew.% acrylatisches Sinterhilfsmittel, 0,05 bis 1,5 Gew.% Pigment, 0 bis 1,6 Gew.% Glimmer, 30,0 bis 45,0 Gew.% Fluorpolymer und Rest Wasser.

[0032] Die erste dieser drei bevorzugten Naßbeschichtungen dient zweckmäßig zur Herstellung der Grundsicht, die zweite zur Herstellung einer Mittelschicht und die dritte zur Herstellung einer Deckschicht.

Beispiel 1

[0033] Die folgende Rezeptur ist besonders zur Herstellung einer Grundsicht einer erfindungsgemäßen Beschichtung geeignet.

Komponente	Mittlere Primarteilchengröße [nm]	Prozentualer Anteil in 100g verarbeitungsfertiger Beschichtung
PAI - Trionharz 9020 (Hoechst AG) in wässriger, aminneutralisierter Lösung, Festkörper : 15 Gew.%	---	40.00
iso - Butanol (Entschäumer und Deflockulierungsmittel)	---	3.00
Surfynol 440 (ethoxyliertes Acetylen glykol) (Air Products)	---	0.40
Printex 200 (Ruß, Degussa) in wässriger Dispersion, Festkörper : 25 Gew.%	56	4.80
Printex 60 (Ruß, Degussa) in wässriger Dispersion, Festkörper : 10 Gew.%	21	4.00
Printex 90 (Ruß, Degussa) in wässriger Dispersion, Festkörper : 10 Gew.%	14	2.00
Co-Al-Spinell (PK5091, Ferro), in wässriger Dispersion, Festkörper : 45 Gew.%	1000	17.00
Levasil - Kieselsol 200 A (Bayer AG), Festkörper : 30 Gew.%	15-20	1.95
Levasil - Kieselsol 300 (Bayer AG), Festkörper : 30 Gew.%	7-8	0.90

(fortgesetzt)

Komponente	Mittlere Primärteilchen- größe [nm]	Prozentualer Anteil in 100g verarbeitungsferti- ger Beschichtung
Triton X100 (Octylphenolpolyetheralkohol) (Rohm & Haas)	---	1.00
TF 5050 (PTFE - Dispersion, Dyneon GmbH), Festkörper : 58 Gew.%	100/240	18.0
Entmineralisiertes Wasser	---	6.95

Beispiel 2

[0034] Die folgende Rezeptur ist besonders zur Herstellung einer Grundschrift einer erfindungsgemäßen Beschichtung geeignet.

PAI - Harz Resistherm AI 244 (Bayer AG) in wässriger, aminneutralisierter Lösung, Festkörper : 15 Gew.%	---	41.50
n - Butanol (Entschäumer und Deflockulierungsmittel)	---	3.20
Surfynol 440 (Homogenisierungsmittel)	---	0.35
Printex A (Ruß, Degussa) in wässriger Dispersion, Festkörper : 25 Gew.%	41	4.20
Printex 60, siehe Beispiel 1	21	5.70
Titandioxid R522 (Sachtleben Chemie) in wässriger Dispersion, Festkörper : 45 Gew.%	250	13.50
Titandioxid Hombitec RM 300 (Sachtleben Chemie) in wässriger Dispersion, Festkörper : 10 Gew.%	15	6.65
Iridin 100 (Glimmer, Merck)	10-60 µm	0.08
Levasil 300, siehe Beispiel 1	7-8	4.00
Triton X100 (Verlaufsmittel)	---	1.00
TF 5050, siehe Beispiel 1	100/240	17.50
Entmineralisiertes Wasser	---	2.32

Beispiel 3

[0035] Die folgende Rezeptur eignet sich insbesondere für die Herstellung einer Mittelschicht einer dreilagigen Beschichtung nach der Erfindung.

Komponente	Mittlere Primärteilchen- größe [nm]	Prozentualer Anteil in 100g verarbeitungsferti- ger Beschichtung
Butylglykol (Diethylenglykolmonobutylether, Homogenisierungsmittel)	---	1.8
Triethanolamin (Homogenisierungsmittel)	---	2.4
Triton X 100 (Verlaufsmittel)	---	1.8
Xylol (Entschäumer)	---	2.2

(fortgesetzt)

Komponente	Mittlere Primärteilchen- größe [nm]	Prozentualer Anteil in 100g verarbeitungsferti- ger Beschichtung
Modaflow AQ 3000 , Festkörper : 50 Gew.% (Monsanto); (Sinterhilfsmittel)	---	10.0
Iriodin 153 (Merck); Glimmer zur Farbgestaltung	20 - 100 µm	0.8
Ruß Printex 200, siehe Bsp. 1	56	1.4
Ruß Printex 60, siehe Bsp. 1	21	1.1
TiO ₂ RM300, siehe Bsp. 2	15	1.0
Entmineralisiertes Wasser	---	10.9
TF 5050, siehe Beispiel 1	240 / 100	66.6

Beispiel 4

[0036] Die folgende Rezeptur dient vorzugsweise als Deckschicht entweder in einer zweilagigen oder in einer dreilagigen Beschichtung.

Komponente	Mittlere Primärteilchen- größe [nm]	Prozentualer Anteil in 100g verarbeitungsferti- ger Beschichtung
Butyldiglykolacetat [2-(2-Butoxyethoxy)-ethyl]-acetat	---	1.9
Triethanolamin	---	2.2
Triton X100	---	1.9
Solvesso 100	---	2.1
Worleecryl 8043 (Worlee Chemie), Festkörper : 40 Gew.% in Wasser/Alkohol; Sinterhilfsmittel	---	11.2
Ruß Printex 200, siehe Bsp. 1	56	1.6
Ruß Printex 90, siehe Bsp. 1	14	0.4
Levasil - Kieselsol 100 (Bayer AG), Festkörper : 30 Gew.%	27	1.0
Mearlin Sparkle (Costenoble)	10 - 100 µm	1.1
TF 5050, siehe Bsp. 1	240 / 100	69.3
Entmineralisiertes Wasser	---	7.4

[0037] Die Korrosionsresistenz wurde anhand von erfindungsgemäß beschichteten Aluminiumblechen ermittelt, die über einen Zeitraum von 72 h in eine kochende, 10 Gew. % Kochsalz enthaltende wäßrige Lösung eingebracht wurden und anschließend mittels Sichtprüfung auf Blasenbildung und mittels 2 mm Gitterschicht mit 10fachem Tesaabriß auf Substrathaftung und im Falle von mehrlagigen Beschichtungsaufbauten ebenso auf Zwischenhaftung der Schichten überprüft wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgezeigt. Die Oberflächenrauigkeit der Substrate betrug im Mittel weniger als 0,8 µm, wie zuverlässig durch ein Perthometer der Firma Feinprüf Perthen GmbH ermittelt werden kann.

Beschichtungsaufbau	Testergebnisse
Grundsicht Bsp. 1	Gitterschnittprüfung : Kein Haftungsverlust

(fortgesetzt)

Beschichtungsaufbau	Testergebnisse
Deckschicht Bsp. 4	Blasenbildung : < 2% der belasteten Fläche
Grundschrift Bsp. 2	Gitterschnittprüfung : Kein Haftungsverlust
Deckschicht Bsp. 4	Blasenbildung : < 2% der belasteten Fläche
Grundschrift Bsp. 1	Gitterschnittprüfung : Kein Haftungsverlust
Mittelschicht Bsp. 3	Blasenbildung : Nahezu keine Blasenbildung
Deckschicht Bsp. 4	
Grundschrift Bsp. 2	Gitterschnittprüfung : Kein Haftungsverlust
Mittelschicht Bsp. 3	Blasenbildung : < 1% der belasteten Fläche
Deckschicht Bsp. 4	

Patentansprüche

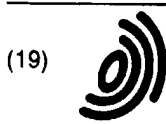
1. Wenigstens zum Teil aus Metall, Keramik, Email oder Glas bestehender Gegenstand mit einer wenigstens einlagigen, wenigstens einen Teil des Gegenstandes bedeckenden Beschichtung, die anorganisches und/oder organisches Pigment, Fluorpolymer und als Bindeharz wenigstens eines vom Typ der Polyamidimide, Polyimide, Polyetherimide, Polyethersulfone, Polyphenylensulfide, Polyetherketone, Siliconharze oder eine Mischung wenigstens zweier derselben enthält, wobei das Gewichtsverhältnis des gesamten Bindeharzes zu dem gesamten Fluorpolymeren in der direkt mit der Oberfläche des Gegenstandes in Kontakt stehenden Schicht 1,5 : 1 bis 1 : 3 beträgt, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gesamtschichtung, bezogen auf das gesamte enthaltene Fluorpolymer, 0,05 bis 25 Gew.% anorganisches und/oder von den Bindeharzen und den Fluorpolymeren verschiedenes organisches Pigment enthält, wobei wenigstens 10 Gew. % des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Primärteilchengrößen aufweisen, die im Bereich von 2,5 bis 50 % des Durchmessers der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil liegen und wenigstens 10 Gew.% des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Primärteilchengrößen aufweisen, deren Durchmesser dem ein- bis fünffachen Durchmesser der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil entsprechen.
2. Gegenstand nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß seine Beschichtung wenigstens ein anorganisches Pigment enthält.
3. Gegenstand nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß seine Beschichtung anorganisches Pigment mit mindestens zwei unterschiedlichen Primärteilchengrößen enthält.
4. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß seine Beschichtung als Pigment Ruß, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Kobalt-Aluminium-Mischoxid vom Spinelltyp, Kobaltphosphat, ZnFe_2O_4 , $(\text{Fe}_2\text{Mn})_2\text{O}_3$ -Mischoxid, $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , Aluminiumsilicat, Aluminiumoxid, Talkum, BaSO_4 oder keramische Füllkörper enthält.
5. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens 10 Gew.% des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Primärteilchengrößen aufweisen, die im Bereich von 5 bis 42 % des Durchmessers der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil liegen.
6. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß jeweils wenigstens 20, besonders jeweils wenigstens 30 Gew.% des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Primärteilchengrößen aufweisen, die einerseits im Bereich von 2,5 bis 50 % und andererseits im Bereich des Ein- bis Fünffachen des Durchmessers der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil liegen.
7. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß von dem gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigment jeweils mindestens 5 Gew.% Primärteilchen Größen im Bereich von 39 bis 42 %, 20 bis 24 %, 9 bis 13 % und 5 bis 8 % des Durchmessers der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil haben.

8. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Fluorpolymere aus einer Mischung mit wenigstens zwei unterschiedlichen Teilchengrößenverteilungen (bimodal) besteht.
- 5 9. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Fluorpolymere eine Mischung aus wenigstens einem nicht aus der Schmelze verarbeitbaren Fluorpolymeren und wenigstens einem thermoplastischen Fluorpolymeren besteht.
10. Gegenstand nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fluorpolymermischung aus bis zu 18 Gew.% des thermoplastischen Fluorpolymeren besteht und dessen mittlerer Primärteilchendurchmesser bis zu 42 % des mittleren Primärteilchendurchmessers der nicht aus der Schmelze verarbeitbaren Fluorpolymeren beträgt.
- 10 11. Gegenstand nach einem der Ansprüche 9 und 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nicht aus der Schmelze verarbeitbare Fluorpolymere ein Tetrafluorethylenhomopolymer oder ein mit Hexafluorpropylen oder Perfluoralkylether modifiziertes Polytetrafluorethylen ist.
- 15 12. Gegenstand nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nicht aus der Schmelze verarbeitbare Fluorpolymer aus qualitativ oder quantitativ inhomogenen Partikeln besteht.
- 20 13. Gegenstand nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das thermoplastische Fluorpolymer ein Copolymer aus Perfluoralkylvinylether und Tetrafluorethylen und/oder Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen ist.
- 25 14. Verfahren zur Herstellung eines wenigstens zum Teil aus Metall, Keramik, Email oder Glas bestehenden Gegenstandes mit einer wenigstens einlagigen, wenigstens einen Teil des Gegenstandes bedeckenden Beschichtung durch Beschichten wenigstens eines Teils des Gegenstandes mit wenigstens einer wäßrigen Dispersion von anorganischem und/oder organischem Pigment, Fluorpolymer und wenigstens eines Bindeharzes vom Typ der Polyamidimide, Polyimide, Polyetherimide, Polyethersulfone, Polyphenylensulfide, Polyetherketone, Siliconharze oder einer Mischung wenigstens zweier derselben, wobei das Gewichtsverhältnis des gesamten Bindeharzes zu dem gesamten Fluorpolymeren in der direkt mit der Oberfläche des Gegenstandes in Kontakt gebrachten Schicht
30 1,5 : 1 bis 1 : 3 beträgt, Trocknen der nassen Beschichtung und Erhitzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in einem oder mehreren aufeinanderfolgenden Arbeitsgängen derart zusammengesetzte wäßrige Dispersionen auf dem Gegenstand aufbringt, daß die Gesamtschicht, bezogen auf das gesamte enthaltene Fluorpolymer, 0,05 bis 25 Gew.% anorganisches und/oder von den Bindeharzen und den Fluorpolymeren verschiedenes organisches Pigment enthält, wobei wenigstens 10 Gew.% des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Primärteilchengrößen aufweisen, die im Bereich von 2,5 bis 50 % des Durchmessers der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil liegen und wenigstens 10 Gew.% des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Primärteilchengrößen aufweisen, deren Durchmesser dem ein- bis fünffachen Durchmesser der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil entsprechen.
- 35 15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine zweilagige Beschichtung aufbringt, ohne vor der Aufbringung der Deckschicht die Grundsicht zu trocknen, und am Ende der Aufbringung trocknet.
- 40 16. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine dreilagige Beschichtung aufbringt und dabei die Grundsicht kurz antrocknet und die Mittelschicht entweder überhaupt nicht oder nur kurz antrocknet.
- 45 17. Verfahren nach Anspruch 13 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß man einen Gegenstand verwendet, dessen zu beschichtende Oberfläche eine mittlere Oberflächenrauigkeit kleiner als 5 µm besitzt und frei von haftungsvermindernden Verunreinigungen ist.
- 50 18. Verfahren nach Anspruch 13 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß man mit einer wäßrigen Dispersion beschichtet, die 4,0 bis 18,0 Gew.% Bindeharz, 0,2 bis 4,0 Gew.% Entschäumer, 0,5 bis 7,0 Gew.% Verlaufsmittel, 0,6 bis 2,0 Gew.% Ruß, 0,4 bis 2,5 Gew.% SiO₂, 0 bis 5,2 Gew.% viskositätsmodifizierende, homogenisierende Mittel, 2,7 bis 17,5 Gew.% Fluorpolymer, 1,8 bis 8,0 Gew.% Pigment und Rest Wasser enthält.
- 55 19. Verfahren nach Anspruch 13 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß man mit einer wäßrigen Dispersion beschichtet, die 0 bis 10 Gew.% Bindeharz, 0,2 bis 4,0 Gew.% Entschäumer, 0,5 bis 7,0 Gew.% Verlaufsmittel, 0,1 bis 1,2 Gew.% Ruß, 0 bis 0,8 Gew.% SiO₂, 0,2 bis 5,5 Gew.% viskositätsmodifizierende/homogenisierende Mittel, 0,05 bis 4,8 Gew.% Pigment, 0,1 bis 1,4 Gew.% Glimmer, 0 bis 5,5 Gew.% acrylatisches Sinterhilfsmittel, 25,0 bis 45,0

Gew.% Fluorpolymer und Rest Wasser enthält.

20. Verfahren nach Anspruch 13 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß man mit einer wäßrigen Dispersion beschichtet, die 0,2 bis 4,0 Gew.% Entschäumer, 0,4 bis 7,2 Gew.% Verlaufsmittel, 0,1 bis 1,0 Gew.% Ruß, 0 bis 0,9 Gew.% SiO₂, 0,2 bis 5,5 Gew.% viskositätsmodifizierende homogenisierende Mittel, 0 bis 5,5 Gew.% acrylatisches Sinterhilfsmittel, 0,05 bis 1,5 Gew.% Pigment, 0 bis 1,6 Gew.% Glimmer, 30,0 bis 45,0 Gew.% Fluorpolymer und Rest Wasser enthält.

21. Verwendung eines Gegenstandes nach einem der Ansprüche 1 bis 13 als Koch-, Back- oder Bratgerät.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 974 404 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
11.12.2002 Patentblatt 2002/50

(51) Int Cl.7: **B05D 5/08, A47J 36/02**

(43) Veröffentlichungstag A2:
26.01.2000 Patentblatt 2000/04

(21) Anmeldenummer: **99112166.6**

(22) Anmeldetag: **24.06.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder: **Herber, Jürgen, Dr.**
35394 Giessen (DE)

(30) Priorität: **24.07.1998 DE 19833375**

(74) Vertreter: **Weber, Dieter, Dr. et al**
Weber, Seiffert, Lieke
Postfach 61 45
65051 Wiesbaden (DE)

(71) Anmelder: **Weilburger Coatings GmbH**
35781 Weilburg (DE)

(54) **Gegenstand mit einer Pigment, Fluorpolymer und Bindeharz enthaltenden Beschichtung, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung**

(57) Ein wenigstens zum Teil aus Metall, Keramik, Email oder Glas bestehender Gegenstand mit einer wenigstens einlagigen, wenigstens einen Teil des Gegenstandes bedeckenden Beschichtung, die anorganisches und/oder organisches Pigment, Fluorpolymer und als Bindeharz wenigstens eines vom Typ der Polyamidimide, Polyimide, Polyetherimide, Polyethersulfone, Polyphenylensulfide, Polyetherketone, Siliconharze oder eine Mischung wenigstens zweier derselben enthält, wobei das Gewichtsverhältnis des gesamten Bindeharzes zu dem gesamten Fluorpolymeren in der direkt mit der Oberfläche des Gegenstandes in Kontakt stehenden Schicht 1,5 : 1 bis 1 : 3 beträgt, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtbeschichtung, bezogen auf das gesamte enthaltene Fluorpolymer, 0,05 bis

25 Gew. % anorganisches und/oder von den Bindeharzen und den Fluorpolymeren verschiedenes organisches Pigment enthält, wobei wenigstens 10 Gew.% des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Primärteilchengrößen aufweisen, die im Bereich von 2,5 bis 50 % des Durchmessers der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil liegen und wenigstens 10 Gew.% des gesamten in der Beschichtung enthaltenen Pigments Primärteilchengrößen aufweisen, deren Durchmesser dem ein- bis fünffachen Durchmesser der größten enthaltenen Fluorpolymerteilchen mit dem höchsten Gewichtsanteil entsprechen. Solche Gegenstände werden als Koch-, Back- oder Bratgeräte verwendet.

EP 0 974 404 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 2166

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 252 669 A (EDLON PROD INC) 13. Januar 1988 (1988-01-13) * Ansprüche 1-7 * * Seite 5, Zeile 43 - Seite 6, Zeile 46 * * Seite 7, Zeile 9-16 * ---	1-21	B05D5/08 A47J36/02
X	US 5 576 381 A (MITTERBERGER WOLF D ET AL) 19. November 1996 (1996-11-19) * Ansprüche 1,10,11; Beispiel 7 * ---	1-21	
X	WO 96 13556 A (DU PONT) 9. Mai 1996 (1996-05-09) * Seite 9, Zeile 22-34; Anspruch 1 * ---	1-21	
X	WO 97 39073 A (DU PONT) 23. Oktober 1997 (1997-10-23) * Ansprüche 1,6,10 * ---	1-21	
X	US 4 605 695 A (SAKAMAKI HIROSHI ET AL) 12. August 1986 (1986-08-12) * Anspruch 1 * ---	1-21	
P,A	DE 197 32 945 A (WEILBURGER LACKFABRIK JAKOB GR) 4. Februar 1999 (1999-02-04) * das ganze Dokument * -----	1-21	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C09D B05D B32B A47J
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	18. Oktober 2002	Bjola, B	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument -&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03/02 (PUB/CO3)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 2166

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-10-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0252669 A	13-01-1988	AT 103959 T	15-04-1994
		AU 605157 B2	10-01-1991
		AU 7496687 A	07-01-1988
		BR 8703650 A	22-03-1988
		CA 1309547 A1	27-10-1992
		CN 87105414 A ,B	02-03-1988
		DE 3789524 D1	11-05-1994
		DE 3789524 T2	13-10-1994
		EP 0252669 A2	13-01-1988
		IN 168335 A1	16-03-1991
		MX 166757 B	02-02-1993
		US 4897439 A	30-01-1990
		US 5536583 A	16-07-1996
		US 5093403 A	03-03-1992
US 5576381 A	19-11-1996	DE 4340943 A1	08-06-1995
		CA 2137042 A1	02-06-1995
		CN 1106823 A ,B	16-08-1995
		DE 59402909 D1	03-07-1997
		EP 0657514 A1	14-06-1995
		HK 1007757 A1	23-04-1999
		JP 7238198 A	12-09-1995
		PL 306051 A1	12-06-1995
		RU 2141490 C1	20-11-1999
WO 9613556 A	09-05-1996	US 5478651 A	26-12-1995
		US 5562991 A	08-10-1996
		CN 1164864 A ,B	12-11-1997
		EP 0789733 A1	20-08-1997
		JP 10508066 T	04-08-1998
		KR 236425 B1	15-12-1999
		WO 9613556 A1	09-05-1996
WO 9739073 A	23-10-1997	US 5880205 A	09-03-1999
		WO 9739073 A1	23-10-1997
US 4605695 A	12-08-1986	JP 59155471 A	04-09-1984
		DE 3490054 C2	01-03-1990
		DE 3490054 T	18-04-1985
		GB 2144761 A ,B	13-03-1985
		WO 8403291 A1	30-08-1984
DE 19732945 A	04-02-1999	DE 19732945 A1	04-02-1999
		DE 59800357 D1	04-01-2001
		DK 894541 T3	27-12-2000
		EP 0894541 A1	03-02-1999

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 2166

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-10-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19732945 A		ES 2154069 T3 PT 894541 T	16-03-2001 30-03-2001

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82